

© EPDOC / EPO

PN - JP4039367 A 19920210  
 PD - 1992-02-10  
 PR - JP19900146741 19900604  
 OPD- 1990-06-04

## BEST AVAILABLE COPY

TI - NEAR INFRARED PHOTO-SETTING INK  
 IN - MUROFUSHI KATSUMI; HOSODA KIICHI  
 PA - SHOWA DENKO KK  
 IC - C09D11/00 ; C09D11/02 ; C09D11/10

© WPI / DERWENT

TI - Near infrared radiation-curable ink - contains a radiation polymerisation initiator e.g. cationic dye borate complex useful for printing inks  
 PR - JP19900146741 19900604  
 PN - JP4039367 A 19920210 DW199212 006pp  
 - JP2918629B2 B2 19990712 DW199933 C09D11/00 005pp  
 PA - (SHOW ) SHOWA DENKO KK  
 IC - C08F2/46 ; C08F4/52 ; C08F20/00 ; C09D5/00 ; C09D11/00 ; C09D11/02  
 AB - J04039367 Ink contains a near infrared radiation polymerisation initiator of formula (I). In (I), D(+) = cationic colouring matters having absorption in a near IR radiation zone; R1, R2, R3 and R4 = separately alkyl, aryl, alkaryl, allyl, aralkyl, alkenyl, alkynyl, alicyclic or satd. or unsatd. heterocyclic gp., among which at least one is 1-8C alkyl gp..  
 - Pref. monomer and prepolymer are e.g., epoxidized soybean oil, epoxy acrylates and urethane acrylates. Near IR polymerisation initiator is a cationic dye-borate complex; 0.01-10(0.1-5)wt.% of the monomer/prepolymer contg. the ethylene unsatd. gps..  
 - USE/ADVANTAGE - Near IR radiation-curable ink is suitable for printing ink, providing rapid curability and hard film (5H). Ink has near IR radiation sensitivity of 700nm by using a monomer and prepolymer contg. ethylene unsatd. gp., which is used as an active vehicle of printing ink.  
 - (Dwg.0/0 77 wt.)

OPD- 1990-06-04  
 AN - 1992-093963 [30]

© PAJ / JPO

X: 1, 4,

PN - JP4039367 A 19920210  
 PD - 1992-02-10  
 AP - JP19900146741 19900604  
 IN - MUROFUSHI KATSUMI; others: 01  
 PA - SHOWA DENKO KK  
 TI - NEAR INFRARED PHOTO-SETTING INK

AB - PURPOSE: To obtain the title ink suitable as printing ink, curable with near infrared light, having high curing rate and high hardness of coating film, containing a near infrared light polymerization initiator shown by specific formula.  
 - CONSTITUTION: The objective ink containing a near infrared light polymerization initiator (e.g. compound shown by formula II) shown by formula I (D' is cationic dyestuff having absorption in a near infrared range; R1 to R4 are alkyl, aryl, alkaryl, allyl, aralkyl, alkenyl, alkynyl, alicyclic or heterocyclic and at least one of R1 to R4 is 1-8C alkyl). Preferably an ethylenic unsaturated group- containing monomer or prepolymer is blended with 0.1-5wt.% of the initiator to form the ink.  
 I - C09D11/00 ; C09D11/02 ; C09D11/10

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-39367

⑨ Int. Cl.<sup>5</sup>C 09 D 11/00  
11/02  
11/10

識別記号

PTE  
PTG  
PTR

庁内整理番号

6917-4J  
6917-4J  
6917-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)2月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 近赤外光硬化型インキ

⑮ 特 願 平2-146741

⑯ 出 願 平2(1990)6月4日

⑰ 発 明 者 室 伏 克 己 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学  
品研究所内⑰ 発 明 者 細 田 喜 一 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学  
品研究所内

⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑲ 代 理 人 弁理士 寺 田 寛

## 明 細 書

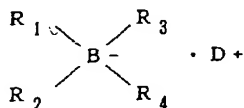
## 1. 発明の名称

近赤外光硬化型インキ

## 2. 特許請求の範囲

一般式(1)で表される近赤外光重合開始剤を含むことを特徴とする近赤外光硬化型インキ

一般式(1)



(式中、D<sup>+</sup>は近赤外領域に吸収をもつ陽イオン色素であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々独立にアルキル、アリール、アルカール、アリル、アラール、アルケニル、アルキニル、脂環式及び飽和または不飽和複素環式基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の中の少なくとも1個は炭素原子数1〜8個のアルキル基である。)

## 3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は、印刷インキに好適に使用し得る近赤外光硬化型インキに関する。

## (2) 従来技術

近年、印刷インキの無溶剤化による公害防止、急速硬化による生産性の向上、あるいは、硬化皮膜の物性改良を目的として紫外光硬化型インキの開発が盛んに進められている(例えば、特開平1-229084、特開平1-271469及び特開平2-22370)。特開平2-22370明細書には、ポリ(メタ)アクリル酸エステルと紫外光重合開始剤を含むことを特徴とし、硬化速度及び皮膜硬度の優れた紫外光硬化型インキについて開示されている。

## (3) 発明が解決しようとする課題

紫外光硬化インキは、200〜400nmの紫外光を照射することによってカチオン重合あるいはラジカル重合によって重合性モノマーが急速硬化するものである。紫外光硬化インキの基本的な組成は色材、光活性ビヒクル、光重合開始剤及び助剤からなり、このうち色材については一般に使用される顔料、染料が用いられる。また、活性ビヒクル

の主体は実用的にはアクリル酸エステル及びその誘導体であるモノマー、プレポリマーである。光重合開始剤には、アセトフェノン誘導体、ベンゾイン誘導体、及びベンゾフェノン誘導体と水素供与体であるアミン類による水素引き抜き型の開始剤あるいはベンゾインアルキルエーテルのような直接光分解型の開始剤が用いられている。

印刷分野では、これらのインキを1~3 $\mu$ mの薄膜として印刷し、紫外光により乾燥硬化を行なっている。これらの紫外光硬化インキはその高速硬化性という特徴から、化粧品、食品パッケージに使用されるポリエステルシートなどを印刷する枚葉平板印刷、アルミフォイル紙、ポリエステル、ミラーコート紙、アートコート紙などのラベルシートを印刷するラベルシート印刷、スチロール、発泡スチール、ポリスチレン、ポリプロピレンなどの容器を印刷する曲面印刷、電子部品、電子機器装置のパネルなどを印刷する凸オフ印刷、時計の文字盤、電子部品などを印刷するタンポ印刷、コンパクトディスク、プラスチック容器やプリン

ト配線などを印刷するスクリーン印刷などに利用されている。また、消エネルギー、インキ塗膜強度などの特徴から、食缶、飲料缶などを印刷する金属板印刷、教科書などの印刷に用いられるオフ輪印刷、帳票などを印刷するビジネスフォーム印刷などにも使用されている。しかし、これらに使用されている紫外光硬化型インキは、光重合開始剤が200~400nmの紫外光に感度をもち、紫外光は基本的にモノマーに対する透過性が小さいため、不透明な塗料、あるいは厚膜の場合には紫外光硬化型インキは不適當であり、膜厚が厚くなると表面のみ硬化するか、あるいは硬化時間が長くなるという問題点をもっている。

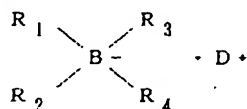
本発明は、透過性に優れた近赤外光を用い硬化速度が早く、印刷皮膜硬度の優れた近赤外光硬化型インキを提供することを目的とする。

#### (4) 課題を解決するための手段

本発明では、この課題を解決するために鋭意検討した結果、一般に活性ビヒクルとして用いられるエチレン性不飽和基を含有するモノマー及びプ

レポリマーに光重合開始剤として一般式(1)で表される近赤外光重合開始剤を使用することによって近赤外光で硬化し、硬化速度が早く印刷皮膜の硬度の優れた近赤外光硬化型インキを見だし、本発明を完成するに至った。

一般式(1)



(式中、D<sup>+</sup>は近赤外領域に吸収をもつ陽イオン色素であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々独立にアルキル、アリール、アルカール、アリル、アラルキル、アルケニル、アルキニル、脂環式及び飽和または不飽和複素環式基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の中の少なくとも1個は炭素原子数1~8個のアルキル基である。)

すなわち、本発明は一般式(1)で示される近赤外光重合開始剤を一般に印刷インキの活性ビヒクルとして用いられるエチレン性不飽和基を含有するモノマー及びプレポリマーに含有させることに

よって700nm以上の近赤外光に感度をもつことを特徴とする近赤外光硬化型インキに関する。

本発明において、一般に印刷インキの活性ビヒクルとして用いられるエチレン性不飽和基を含有するモノマー及びプレポリマーとは、1以上のエチレン性不飽和基、例えば、ビニル基または、アリル基を有するモノマーならびに末端もしくは側鎖にエチレン性不飽和基を有するプレポリマーの両者を含有するものである。具体例としては、ビスフェノールA型、フェノールノボラック型等のエポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化ロジン、エポキシ化ポリブタジエン等のエポキシ樹脂とアクリル酸及びメタクリル酸との反応物であるエポキシアクリレート類、エポキシメタクリレート類、前記エポキシアクリレート類及びメタクリレート類のウレタン変性物、脂肪酸変性アルキッド樹脂のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等のエチレン性不飽和基含有樹脂、あるいは、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、エポキシアクリレート、エポキシメタ

クリレート、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールFポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールFポリエチレングリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（またはヘキサ）アクリレートまたはメタクリレート等、トリペンタエリスリトール、テトラペンタエ

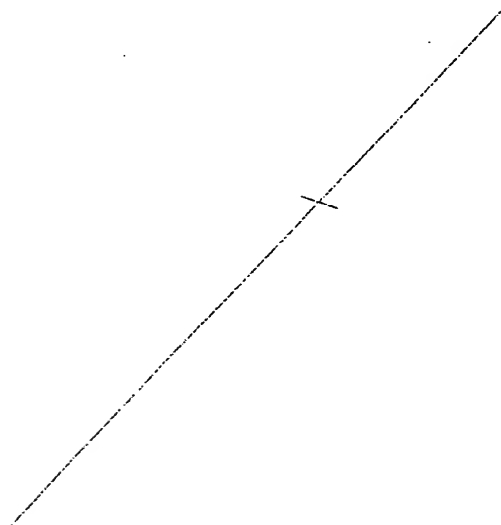
リスリトールのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等のエチレン性不飽和モノマー類が挙げられる。

なかでも、好適な例としてはエポキシ化大豆油、エポキシ化ロジン等のエポキシアクリレート類及びウレタン変性物、脂肪酸変性アルキッド樹脂のアクリル酸エステル、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリアクリレート、トリペンタエリスリトール、テトラペンタエリスリトールのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等を挙げることができる。

本発明に用いられる近赤外光重合開始剤としては、一般式(1)で表される陽イオン性染料・ボレート錯体であり、これを構成する陽イオン染料の特定な種類は近赤外領域に吸収をもつシアニン、トリアリールメタン、アミニウム、ジインモニウム系色素であり、ボレート陰イオンの $R_1$ 、 $R_2$ 、

$R_3$  及び  $R_4$  は各々独立にアルキル、アリール、アルカリール、アリル、アラルキル、アルケニル、アルキニル、脂環式及び飽和または不飽和複素環式基を示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  の中の少なくとも1個は炭素原子数1～8個のアルキル基である。

本発明に特に有用な開始剤の例を第1表に示す。



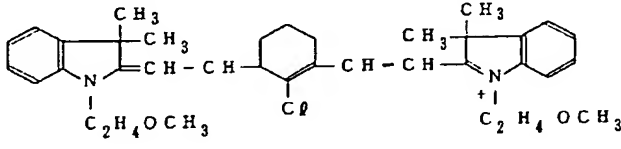
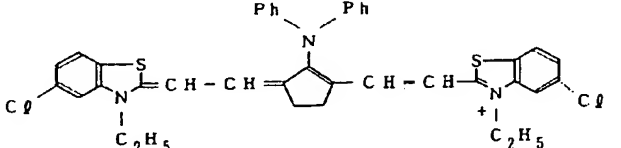
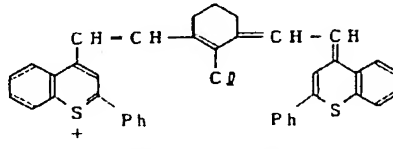
第 1 表

開始剤番号	構 造	R	Ar	$\lambda$ (TMPA)
1	<p><math>\text{Ph}_3\text{B}^- \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9</math></p>			820nm
2	<p><math>\text{Ph}_3\text{B}^- \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9</math></p>			830nm
3	<p><math>\text{Ph}_3\text{B}^- \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9</math></p>			768nm

第 1 表 (続 き)

開始剤番号	構 造	R	Ar	$\lambda$ (TMPA)
- A 4 - B - C	<p><math>\text{Ar}_3\text{B}^- \cdot \text{R}</math></p>	n - ブチル n - ヘキシル n - オクチル	フェニル アニシル フェニル	748nm 748nm 748nm
- A 5 - B - C	<p><math>\text{Ar}_3\text{B}^- \cdot \text{R}</math></p>	n - ブチル n - ヘキシル n - オクチル	フェニル アニシル フェニル	758nm 758nm 758nm
- A 6 - B - C	<p><math>\text{Ar}_3\text{B}^- \cdot \text{R}</math></p>	n - ブチル n - ヘキシル n - オクチル	フェニル アニシル フェニル	828nm 828nm 828nm

第 1 表 (続 き)

開始剤番号	構 造	R	Ar	$\lambda$ (TMPA)
7	 $\text{Ph}_3\text{B}^- \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9$			787nm
8	 $\text{Ph}_3\text{B}^- \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9$			819nm
9	 $\text{Ph}_3\text{B}^- \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9$			1080nm

$\lambda$  は吸収波長を表わす。 Ph は、フェニル基を表わす。 TMPA は、トリメチロールプロパントリメタクリレートを表わす。

本発明の近赤外光硬化型インキは、前記のエチレン性不飽和基を含有するモノマー及びプレポリマーに近赤外光重合開始剤を好ましくは、0.01～10重量%、特に0.1～5重量%の割合で混合して形成したものが好ましい。本発明の近赤外光硬化型インキには、さらに必要によって固形の非反応性樹脂、例えば、ジアリルフタレート樹脂、環状ケトン樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、アクリル樹脂等を加えて、硬化皮膜等を改良することができるが、その配合量は、本発明の近赤外光硬化型インキに対して30%以下が適当である。

本発明の近赤外光硬化型インキには、着色顔料の外、必要に応じて重合禁止剤、可塑剤、充填剤、溶剤並びに酸素除去剤及び連鎖移動剤等の助剤類を併用することができる。

本発明の近赤外光硬化型インキは、紫外光硬化型インキが使用されている枚葉平板印刷、金属板印刷、オフ輪印刷、ビジネスフォーム印刷、ラベルシート印刷、曲面印刷、凸オフ印刷、タンポ印刷、スクリーン印刷などの印刷インキとして有用

であるが、その他に、紙のつや出しコーティング剤、保護コーティング、ソルダーレジスト等としても有用である。

本発明の近赤外光硬化型インキは、紙、プラスチック及び金属などに印刷された後、半導体レーザー、ハロゲンランプ及び発光ダイオードなどにより近赤外光を照射し硬化させ、強度の優れた印刷皮膜を得ることができる。

印刷インキへの適用の具体的な例としては、枚葉平板印刷インキとして使用でき、化粧品、食品パッケージに用いられるアルミフォイル紙に、この近赤外光硬化型インキにて5 $\mu$ mの厚さで印刷し、近赤外光照射装置で照射することによって、浸透乾燥性のないアルミフォイル紙へ乾燥定着を行うことができる。

以下、実施例をあげて本発明をさらに説明する。

#### 実施例 1

ペンタエリスリトールトリアクリレート40重量部、ウレタンアクリレート(新中村化学計製、U-108 A)35重量部、ビスフェノールAテト

ラエチレングリコールジトリアクリレート5重量部、Rubine GL・SE（日本化薬社製）19重量部及び近赤外光重合開始剤（開始剤番号1）1重量部を3本ロールで練肉して近赤外光硬化型インキAを得た。

#### 実施例 2

ペンタエリスリトールテトラアクリレート40重量部、エポキシアクリレート（日本化薬社製、カラヤッドR・167）30重量部、トリメチロールプロパントリプロポキシトリアクリレート10重量部、Rubine GL・SE（日本化薬社製）19重量部及び近赤外光重合開始剤（開始剤番号1）1重量部を3本ロールで練肉して近赤外光硬化型インキBを得た。

#### 実施例 3

ペンタエリスリトールトリアクリレート40重量部、ウレタンアクリレート（新中村化学社製、U・108・A）35重量部、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジトリアクリレート5重量部、Navy Blue 2G・SF 200（日本化薬社製）

19重量部及び近赤外光重合開始剤（開始剤番号4A）2重量部を3本ロールで練肉して近赤外光硬化型インキCを得た。

#### 実施例 4

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート40重量部、エポキシアクリレート（日本化薬社製、カラヤッドR・167）30重量部、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジトリアクリレート10重量部、Navy Blue 2G・SF 200（日本化薬社製）19重量部及び近赤外光重合開始剤（開始剤番号6A）0.5重量部を3本ロールで練肉して近赤外光硬化型インキDを得た。

#### 比較例 1

実施例1で、近赤外光重合開始剤（開始剤番号1）をo・ベンゾイル安息香酸メチル10重量部に変える以外は実施例1と同様にして近赤外光硬化型インキEを得た。

#### インキ性能評価方法

硬化時間：実施例1～4及びインキ0.6gをR1テスターを用いてカルトン紙に展色し、ただ

ちにアルミニウムコート型ハロゲンランプ（2W/cm<sup>2</sup>）で照射した後、R1テスターによりアート紙に圧着し、インキが付着しなくなるまで要した照射時間（秒）を硬化時間とした。

皮膜硬度：硬質塩ビ板にパーコーターにより膜厚10ミクロンになるように塗布し、アルミニウムコート型ハロゲンランプ（2W/cm<sup>2</sup>）で1秒間照射し硬化させた。ついで、JIS・K・5400に基づいて、鉛筆硬度を測定した。

硬化時間及び鉛筆硬度の測定結果を第2表に示す。

第 2 表

インキ	硬化時間（秒）	鉛筆硬度
A	0.5	5H
B	0.5	5H
C	0.3	5H
D	0.7	5H
E	未硬化	—

#### (6) 発明の効果

本発明により、近赤外光で硬化し、硬化速度が速くかつ皮膜硬度が大きい近赤外光硬化型インキが提供される。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺田 寛